

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C08F 4/52, 4/646, 110/06	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/61487 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 2. Dezember 1999 (02.12.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/03416		(81) Bestimmungsstaaten: BR, CN, JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
(22) Internationales Anmeldedatum: 18. Mai 1999 (18.05.99)		
(30) Prioritätsdaten: 198 23 172.5 23. Mai 1998 (23.05.98) DE 198 23 171.7 23. Mai 1998 (23.05.98) DE		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
(71) Anmelder (<i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i>): TARGOR GMBH [DE/DE]; Rheinstrasse 4 G, D-55116 Mainz (DE).		
(72) Erfinder; und		
(75) Erfinder/Anmelder (<i>nur für US</i>): BOHNEN, Hans [DE/DE]; Grenzstrasse 146, D-47441 Moers (DE). GÖRES, Markus [DE/DE]; Im Bubenhain 3, D-65760 Eschborn (DE). FRITZE, Comelia [DE/DE]; Geisenheimer Strasse 97, D-60529 Frankfurt am Main (DE).		
(74) Anwalt: ACKERMANN, Joachim; Aventis Research & Technology GmbH & Co. KG, Patent- und Lizenzabteilung, Industriepark Höchst, Gebäude K 801, D-65926 Frankfurt am Main (DE).		
(54) Title: CATALYST SYSTEM AND THE USE OF SAID CATALYST SYSTEM FOR POLYMERISING PROPYLENE		
(54) Bezeichnung: KATALYSATORSYSTEM UND SEINE VERWENDUNG ZUR POLYMERISATION VON PROPYLEN		
(57) Abstract		
The invention relates to catalyst systems and to their use for polymerising propylene. The inventive catalyst system contains at least one metallocene in the form of a rac-meso-isomer mixture, at least one organoboroaluminium compound, at least one inert support, at least one Lewis base and optionally, at least one other organometallic compound.		
(57) Zusammenfassung		
Die vorliegende Erfindung betrifft Katalysatorsysteme und ihre Verwendung in der Polymerisation von Propylen, wobei das Katalysatorsystem mindestens ein Metallocen als rac-meso-Isomerengemisch, mindestens eine Organoboraluminiumverbindung, mindestens einen inertisierten Träger, mindestens eine Lewis Base und gegebenenfalls mindestens eine weitere Organometallverbindung enthält.		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauritanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Beschreibung**Katalysatorsystem und seine Verwendung zur Polymerisation von Propylen**

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft Katalysatorsysteme und ihre Verwendung in der
Polymerisation von Propylen.
- 10 Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen mit Hilfe von löslichen, homogenen
Katalysatorsystemen, bestehend aus einer Übergangsmetallkomponente vom Typ
eines Metallocens und einer Cokatalysator-Komponente vom Typ eines
Aluminoxans, einer Lewis-Säure oder einer ionischen Verbindung sind bekannt.
Diese Katalysatoren liefern bei hoher Aktivität Polymere und Copolymerne mit enger
Molmassenverteilung.
- 15 Bei Polymerisationsverfahren mit löslichen, homogenen Katalysatorsystemen bilden
sich starke Beläge an Reaktorwänden und Rührer aus, wenn das Polymer als
Feststoff anfällt. Diese Beläge entstehen immer dann durch Agglomeration der
Polymerpartikel, wenn Metallocen und/oder Cokatalysator gelöst in der Suspension
vorliegen. Derartige Beläge in den Reaktorsystemen müssen regelmäßig entfernt
werden, da diese rasch erhebliche Stärken erreichen, eine hohe Festigkeit besitzen
und den Wärmeaustausch zum Kühlmedium verhindern. Industriell in den modernen
20 Polymerisationsverfahren in flüssigem Monomer oder in der Gasphase sind solche
homogenen Katalysatorsysteme nicht einsetzbar.
- 25 Zur Vermeidung der Belagbildung im Reaktor sind geträgerte Katalysatorsysteme
vorgeschlagen worden, bei denen das Metallocen und/oder die als Cokatalysator
dienende Aluminiumverbindung auf einem anorganischen Trägermaterial fixiert
werden.
- 30 Aus EP-A-0,576,970 sind Metallocene und entsprechende geträgerte
Katalysatorsysteme bekannt.

Hochaktive geträgte Katalysatorsysteme zur Darstellung von technisch relevanten Polyolefinen mit hoher Taktizität und hohem Schmelzpunkt, insbesondere von Polypropylenen, enthalten ansa-Metallocene in racemischer bzw. pseudo-racemischer Form und sind beispielsweise aus EP-A-0,530,647; EP-A-0,576,970 und EP-A-0,653,433 bekannt.

Ansa-Metallocene fallen in der Synthese als Isomerengemische (rac-Form und meso-Form bzw. pseudo-rac-/pseudo-meso-Form) an, so daß ein zusätzlicher und aufwendiger Verfahrensschritt zur Trennung von rac- und meso-Form (bzw. der pseudo-Formen) notwendig ist. Eine Definition der Begriffe rac- bzw. Meso-Form ist Brinzingier et al., Journal of Organometallic Chemistry, 232 (1982) Seite 233 und Schlögl, Top. Stereochem., 1 (1967) Seite 39 ff. zu entnehmen.

Außerdem hat Methylaluminiumoxan (MAO) als bisher wirksamster Cokatalysator den Nachteil in hohem Überschuß eingesetzt werden zu müssen. Derartige Aluminoxane werden beispielsweise in JACS 117 (1995), 6465-74, Organometallics 13 (1994), 2957-2969, beschrieben.

Die Darstellung kationischer Alkykomplexe eröffnet den Weg MAO freie Katalysatoren mit vergleichbarer Aktivität zu erhalten, wobei der Cokatalysator nahezu stöchiometrisch eingesetzt werden kann.

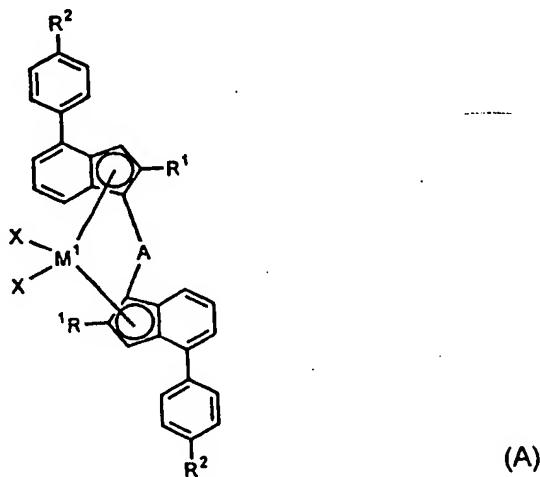
Eine industrielle Nutzung von Metallocen-Katalysatoren fordert wie bereits beschrieben eine Heterogenisierung des Katalysatorsystems, um eine entsprechende Morphologie des resultierenden Polymers zu gewährleisten. Die Trägerung von kationischen Metallocen-Katalysatoren auf Basis von Borat-Anionen ist in WO-91/09882 beschrieben. Dabei wird das Katalysatorsystem, durch Aufbringen einer Dialkylmetallocen-Verbindung und einer Brönsted-sauren, quaternären Ammonium-Verbindung, mit einem nichtkoordinierenden Anion wie Tetrakis(pentafluorophenyl)borat, auf einen anorganischen Träger, gebildet. Das Trägermaterial wird zuvor mit einer Trialkylaluminium-Verbindung modifiziert. Nachteil dieses Trägerungsverfahrens ist, daß nur ein geringer Teil des eingesetzten

Metallocens durch Physisorption an einem Trägermaterial fixiert ist. Bei der Dosierung des Katalysatorsystems in den Reaktor kann dann das Metallocen leicht von der Trägeroberfläche abgelöst werden. Dies führt zu einer teilweise homogen verlaufenden Polymerisation, was eine unbefriedigende Morphologie des Polymers 5 zur Folge hat.

Es bestand somit die Aufgabe, ein kostengünstiges, hochaktives Katalysatorsystem 10 zur Herstellung von Polypropylen mit hoher Taktizität und hohem Schmelzpunkt zu finden sowie ein einfaches und wirtschaftliches Verfahren zur Herstellung eines solchen Katalysatorsystems, das keine zusätzliche Trennung von rac- und meso- Form der enthaltenen Metallocenkomponenten erfordert und auf Aluminoxane wie 15 Methylaluminoxan (MAO) als CoKatalysator verzichtet.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß durch ein Katalysatorsystem, das mindestens ein Metallocen als rac-meso-Isomerengemisch, mindestens eine Organoboraluminiumverbindung, mindestens einen inertisierten Träger, mindestens eine Lewis Base und gegebenenfalls mindestens eine weitere Organometall- 20 verbindung enthält, die der Erfindung zugrunde liegende Aufgabe gelöst wird.

Die vorliegende Erfindung betrifft somit ein Katalysatorsystem enthaltend
20 a) mindestens ein substituiertes Metallocen der Formel A

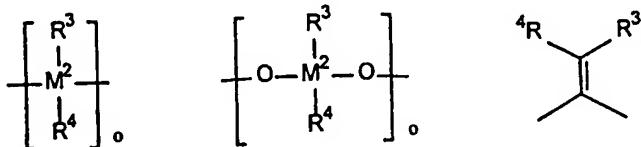


worin

R¹ und R² gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, eine C₁-C₂₀-Kohlenwasserstoffgruppe wie beispielsweise eine C₁-C₂₀-Alkylgruppe, bevorzugt Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, sec-Butyl, iso-Butyl, tert.-Butyl, Pentyl und Hexyl, eine C₆-C₁₄-Arylgruppe, eine C₂-C₂₀-Alkenylgruppe, mit der Einschränkung, daß R¹ nicht Methyl ist, wenn R² gleich Wasserstoff ist,

M¹ ein Übergangsmetall der Gruppe 4, 5 oder 6 des Periodensystems der Elemente ist, wie beispielsweise Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob, Tantal, Chrom, Molybdän oder Wolfram, bevorzugt Titan, Zirkonium, Hafnium, besonders bevorzugt Zirkonium, ist,

A eine Verbrückung der Formel



oder =BR³, AIR³, -S-, -SO-, -SO₂-, =NR³, =PR³, =P(O)R³, o-Phenylen, 2,2'-Biphenylen ist,

worin

M² Kohlenstoff, Silizium, Germanium, Zinn, Stickstoff oder Phosphor ist, bevorzugt Kohlenstoff, Silizium oder Germanium, insbesondere Kohlenstoff oder Silizium,

o gleich 1, 2, 3 oder 4 ist, bevorzugt 1 oder 2,

R³ und R⁴ unabhängig voneinander gleich oder verschieden ein Wasserstoffatom, Halogen, eine C₁-C₂₀-kohlenstoffhaltige Gruppe wie (C₁-C₂₀)-Alkyl, insbesondere eine Methylgruppe, (C₆-C₁₄)-Aryl, insbesondere eine Phenyl- oder Naphthylgruppe, (C₁-C₁₀)-Alkoxy, (C₂-C₁₀)-Alkenyl, (C₇-C₂₀)-Arylalkyl, (C₇-C₂₀)-Alkylaryl, (C₆-C₁₀)-Aryloxy, (C₁-C₁₀)-Fluoralkyl, (C₆-C₁₀)-Halogenaryl, (C₂-C₁₀)-Alkinyl, C₃-C₂₀-Alkylsilyl- wie beispielsweise Trimethylsilyl, Triethylsilyl, tert.-Butyldimethylsilyl, C₃-C₂₀-Arylsilyl- wie beispielsweise Triphenylsilyl, oder C₃-C₂₀-

5

Alkylarylsilyl- wie beispielsweise Dimethylphenylsilyl, Diphenylsilyl oder Diphenyl-tert.-butylsilyl bedeuten und R³ und R⁴ gemeinsam ein mono- oder polycyclisches Ringsystem bilden können, und

- A bevorzugt für Dimethylsilandiyl, Dimethylgermandiyl, Ethyliden, Methyleneethyliden, 1,1-Dimethylethyliden, 1,2-Dimethylethyliden, Tetramethylethyliden, Isopropyliden, Phenylmethylmethylen, Diphenylmethylen, besonders bevorzugt Dimethylsilandiyl, Dimethylgermandiyl oder Ethyliden, steht,
- X gleich oder verschieden für ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom wie Fluor, Chlor, Brom oder Iod, eine Hydroxylgruppe, eine C₁-C₁₀-Alkylgruppe wie beispielsweise Methyl, Ethyl, Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec-Butyl, tert.-Butyl, Hexyl, Cyclohexyl, eine C₆-C₁₅-Arylgruppe wie beispielsweise Phenyl, Naphthyl, eine C₁-C₁₀-Alkoxygruppe wie beispielsweise Methoxy, Ethoxy, tert.-Butoxy, eine C₆-C₁₅-Aryloxygruppe, eine Benzylgruppe, eine NR⁵₂-Gruppe, wobei R⁵ gleich oder verschieden eine C₁-C₁₀-Alkylgruppe, insbesondere Methyl und/oder Ethyl, eine C₆-C₁₅-Arylgruppe, eine (CH₃)₃Si-Gruppe steht, bevorzugt ein Chloratom, ein Fluoratom, eine Methylgruppe, eine Benzylgruppe, eine NMe₂-Gruppe, besonders bevorzugt ein Chloratom oder eine Methylgruppe, steht,

wobei das Verhältnis von rac-Isomer zu meso-Isomer des Metallocens der Formel (A) im erfindungsgemäßen Katalysatorsystem zwischen 1:10 und 2:1, bevorzugt zwischen 1:2 und 3:2, liegt,

- b) mindestens eine Lewis-Base der Formel I,



worin

R⁶, R⁷ und R⁸ gleich oder verschieden sind und für ein Wasserstoffatom, eine C₁-C₂₀-Alkyl-, C₁-C₂₀-Halogenalkyl-, C₆-C₄₀-Aryl-, C₆-C₄₀-Halogenaryl-, C₇-C₄₀-Alkylaryl- oder C₇-C₄₀-Arylalkyl-Gruppe stehen, wobei gegebenenfalls zwei Reste oder alle drei Reste R⁶, R⁷ und R⁸ über C₂-C₂₀-Kohlenstoffeinheiten miteinander

verbunden sein können und

M³ für ein Element der V. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente steht,

c) einen Träger,

5 d) mindestens eine Organobor aluminium-Verbindung, die aus Einheiten der Formel

II



worin

R⁹ und R¹⁰ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein

10 Halogenatom, eine C₁-C₄₀-kohlenstoffhaltige Gruppe, insbesondere C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Halogenalkyl, C₁-C₁₀-Alkoxy, C₆-C₂₀-Aryl, C₆-C₂₀-Halogenaryl, C₆-C₂₀-Aryloxy, C₇-C₄₀-Arylalkyl, C₇-C₄₀-Halogenarylalkyl, C₇-C₄₀-Alkylaryl, C₇-C₄₀-Halogenalkylaryl sind oder

R⁹ kann eine

15 -OSiR₃-Gruppe sein, worin R gleich oder verschieden sind und die gleiche Bedeutung wie R⁹ haben,

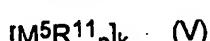
M⁴ gleich oder verschieden ist und für ein Element der 3. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente steht und

i und j jeweis eine ganze Zahl 0, 1 oder 2 steht,

20 aufgebaut ist und die kovalent an den Träger gebunden ist,

sowie gegebenenfalls

e) eine Organometallverbindung der Formel V



worin

25 M⁵ ein Element der I., II. und III. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente ist,

R¹¹ gleich oder verschieden ist und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C₁-C₄₀-kohlenstoffhaltige Gruppe, insbesondere C₁-C₂₀-Alkyl-, C₆-C₄₀-Aryl-, C₇-C₄₀-Aryl-alkyl oder C₇-C₄₀-Alkyl-aryl-Gruppe

30 bedeutet,

p eine ganze Zahl von 1 bis 3 und

k ist eine ganze Zahl von 1 bis 4 ist.

Bevorzugt handelt es sich bei den Lewis-Basen der Formel (I) um solche bei denen M³ für Stickstoff oder Phosphor steht. Beispiele für derartige Verbindungen sind Triethylamin, Triisopropylamin, Triisobutylamin, Tri(n-butyl)amin, N,N-Dimethylanilin, N,N-Diethylanilin, N,N-2,4,6-Pentamethylanilin, Dicyclohexylamin, Pyridin, Pyrazin, Triphenylphosphin, Tri(methylphenyl)phosphin und Tri(dimethylphenyl)phosphin.

Die Trägerkomponente des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems kann ein beliebiger organischer oder anorganischer, inerter Feststoff sein, insbesondere ein poröser Träger wie Talk, anorganische Oxide und feinteilige Polymerpulver (z.B. Polyolefine).

Geeignete anorganische Oxide finden sich in den Gruppen 2,3,4,5,13,14,15 und 16 des Periodensystems der Elemente. Beispiele für als Träger bevorzugte Oxide umfassen Siliciumdioxid, Aluminiumoxid, sowie Mischoxide der beiden Elemente und entsprechende Oxid-Mischungen. Andere anorganische Oxide, die allein oder in Kombination mit den zuletzt genannten bevorzugten oxiden Trägern eingesetzt werden können, sind z.B. MgO, ZrO₂, TiO₂ oder B₂O₃, um nur einige zu nennen.

Die verwendeten Trägermaterialien weisen eine spezifische Oberfläche im Bereich von 10 bis 1000 m²/g, ein Porenvolumen im Bereich von 0,1 bis 5 ml/g und eine mittlere Partikelgröße von 1 bis 500 µm auf. Bevorzugt sind Träger mit einer spezifischen Oberfläche im Bereich von 50 bis 500 µm, einem Porenvolumen im Bereich zwischen 0,5 und 3,5 ml/g und einer mittleren Partikelgröße im Bereich von 5 bis 350 µm. Besonders bevorzugt sind Träger mit einer spezifischen Oberfläche im Bereich von 200 bis 400 m²/g, einem Porenvolumen im Bereich zwischen 0,8 bis 3,0 ml/g und einer mittleren Partikelgröße von 10 bis 200 µm.

Wenn das verwendete Trägermaterial von Natur aus einen geringen Feuchtigkeitsgehalt oder Restlösemittelgehalt aufweist, kann eine Dehydratisierung oder Trocknung vor der Verwendung unterbleiben. Ist dies nicht der Fall, wie bei

dem Einsatz von Silicagel als Trägermaterial, ist eine Dehydratisierung oder Trocknung empfehlenswert. Die thermische Dehydratisierung oder Trocknung des Trägermaterials kann unter Vakuum und gleichzeitiger Inertgasüberlagerung (z.B. Stickstoff) erfolgen. Die Trocknungstemperatur liegt im Bereich zwischen 100 und 1000 °C, vorzugsweise zwischen 200 und 800 °C. Der Parameter Druck ist in diesem Fall nicht entscheidend. Die Dauer des Trocknungsprozesses kann zwischen 1 und 24 Stunden betragen. Kürzere oder längere Trocknungsdauern sind möglich, vorausgesetzt, daß unter den gewählten Bedingungen die Gleichgewichtseinstellung mit den Hydroxylgruppen auf der Trägeroberfläche erfolgen kann, was normalerweise zwischen 4 und 8 Stunden erfordert.

10

Eine Dehydratisierung oder Trocknung des Trägermaterials ist auch auf chemischem Wege möglich, indem das adsorbierte Wasser und die Hydroxylgruppen auf der Oberfläche mit geeigneten Inertisierungsmitteln zur Reaktion gebracht werden. Durch die Umsetzung mit dem Inertisierungsreagenz können die Hydroxylgruppen vollständig oder auch teilweise in eine Form überführt werden, die zu keiner negativen Wechselwirkung mit den katalytisch aktiven Zentren führen. Geeignete Inertisierungsmittel sind beispielsweise Siliciumhalogenide und Silane, wie Siliciumtetrachlorid, Chlortrimethylsilan, Dimethylaminotrichlorsilan oder metallorganische Verbindungen von Aluminium-, Bor und Magnesium wie beispielsweise Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Triisobutylaluminium, Triethylboran, Dibutylmagnesium. Die chemische Dehydratisierung oder Inertisierung des Trägermaterials erfolgt beispielsweise dadurch, daß man unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß eine Suspension des Trägermaterials in einem geeigneten Lösemittel mit dem Inertisierungsreagenz in reiner Form oder gelöst in einem geeigneten Lösemittel zur Reaktion bringt. Geeignete Lösemittel sind z.B. aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe wie Pentan, Hexan, Heptan, Toluol oder Xylol. Die Inertisierung erfolgt bei Temperaturen zwischen 25 °C und 120 °C, bevorzugt zwischen 50 und 70 °C. Höhere und niedrigere Temperaturen sind möglich. Die Dauer der Reaktion beträgt zwischen 30 Minuten und 20 Stunden, bevorzugt 1 bis 5 Stunden. Nach dem vollständigen Ablauf der chemischen

25

30

WO 99/61487

9

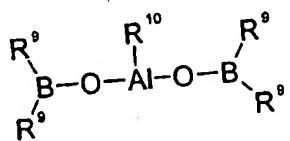
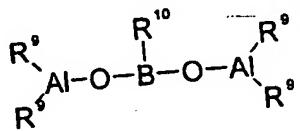
Dehydratisierung wird das Trägermaterial durch Filtration unter Inertbedingungen isoliert, ein- oder mehrmals mit geeigneten inerten Lösemitteln wie sie bereits zuvor beschrieben worden sind gewaschen und anschließend im Inertgasstrom oder am Vakuum getrocknet.

5 Organische Trägermaterialien wie feinteilige Polyoleinpulver (z.B. Polyethylen, Polypropylen oder Polystyrol) können auch verwendet werden und sollten ebenfalls vor dem Einsatz von anhaftender Feuchtigkeit, Lösemittelresten oder anderen Verunreinigungen durch entsprechende Reinigungs- und Trocknungsoperationen befreit werden.

10 Das erfindungsgemäße Katalysatorsystem enthält als cokatalytisch wirkende chemische Verbindung mindestens eine Organobor aluminiumverbindung, die Einheiten der Formel (II) enthält. Bevorzugt sind solche Verbindungen der Formel (II), bei denen M³ für Bor oder Aluminium steht.

15 Die Einheiten der Formel (II) enthaltende Verbindung kann als Monomer oder als lineares, cyclisches oder käfigartiges Oligomer vorliegen. Es können auch zwei oder mehr chemische Verbindungen, welche Einheiten der Formel (II) enthalten durch Lewis-Säure-Base Wechselwirkungen oder Kondensationsreaktionen untereinander Dimere, Trimere oder höhere Assoziate bilden. Es können auch Mischungen der beschriebenen Verbindungen eingesetzt werden.

20 Bevorzugte cokatalytisch wirkende Organobor aluminium-Verbindungen gemäß d) entsprechen den Formeln (III) und (IV),

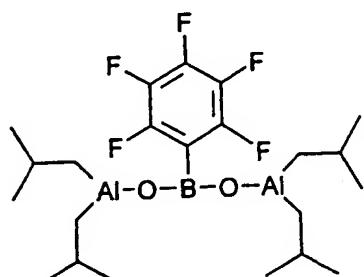
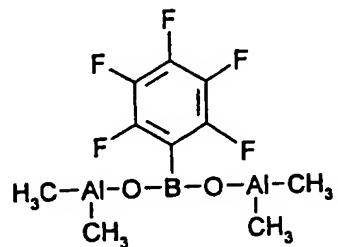


25

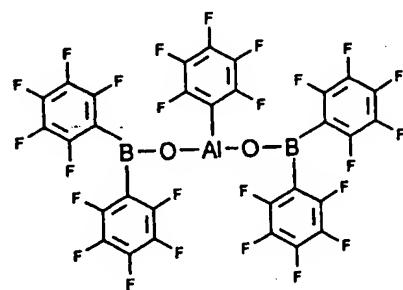
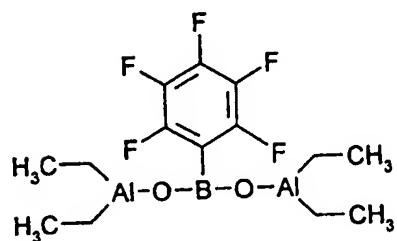
worin R⁹ und R¹⁰ die gleiche Bedeutung wie unter Formel (II) haben.

10

Beispiele für die cokatalytisch wirkenden Verbindungen der Formeln (III) und (IV)
sind

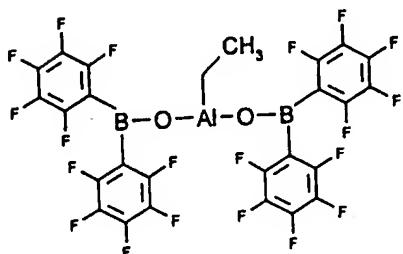
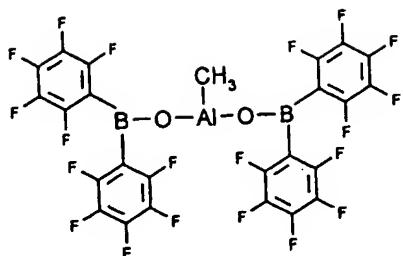


5



10

11



Bei den Organometallverbindungen der Formel (V) handelt es sich vorzugsweise um neutrale Lewissäuren worin M^5 für Lithium, Magnesium und/oder Aluminium, insbesondere Aluminium, steht. Beispiele für die bevorzugten Organometall-Verbindungen der Formel (V) sind Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Tri-isopropylaluminium, Trihexylaluminium, Trioctylaluminium, Tri-n-butylaluminium, Tri-n-propylaluminium, Triisoprenaluminium, Dimethylaluminiummonochlorid, Diethyl-n-propylaluminium, Diisoprenaluminiummonochlorid, Methylaluminiumsesquialuminiummonochlorid, Diisobutylaluminiummonochlorid, Methylaluminiumsesquichlorid, Ethylaluminiumsesquichlorid, Dimethylaluminiumhydrid, Diethylaluminiumchlorid, Ethylaluminiumsesquichlorid, Dimethylaluminiumhydrid, Dimethylaluminium(trimethylsiloxid), Dimethylhydrid, Diisopropylaluminiumhydrid, Dimethylaluminium(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid, Phenylalan, Pentafluorphenylalan und o-Tolylalan

Bevorzugt handelt es sich bei dem Metallocen der Formel (A) um die Verbindungen:
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)hafniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)titandichlorid
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-methyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-ethyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-n-propyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-iso-propyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

- Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-n-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-hexyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-sec-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
5 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-methyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-ethyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-n-propyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-iso-propyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-n-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
10 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-hexyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-pentyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-cyclohexyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-sec-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
15 Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-methyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-ethyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-n-propyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-iso-propyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
20 Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-n-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-hexyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-cyclohexyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-sec-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
25 Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-methyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-ethyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-n-propyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-iso-propyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
30 Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-n-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-hexyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-cyclohexyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-sec-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

5 Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-methyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-ethyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-n-propyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-iso-propyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

10 Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-n-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-hexyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-cyclohexyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-sec-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

15 Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-

indenyl)zirkoniumbis(dimethylamid)

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdibenzyl

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdimethyl

Dimethylgermandiylbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylgermandiylbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)hafniumdichlorid

20 Dimethylgermandiylbis(2-propyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)titandichlorid

Dimethylgermandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

Ethylidenabis(2-ethyl-4-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

Ethylidenabis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

Ethylidenabis(2-n-propyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

25 Ethylidenabis(2-n-butyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)titandichlorid

Ethylidenabis(2-hexyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdibenzyl

Ethylidenabis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)hafniumdibenzyl

Ethylidenabis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)titandibenzyl

30 Ethylidenabis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

Ethylidenabis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)hafniumdimethyl

Ethylidenabis(2-n-propyl-4-phenyl)-indenyl)titandimethyl

Ethylidenbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumbis(dimethylamid)

Ethylidenbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)hafniumbis(dimethylamid)

Ethylidenbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)titanbis(dimethylamid)

Methylethylenbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

5 Methylethylenbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)hafniumdichlorid

Phenylphosphandiyl(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

Phenylphosphandiyl(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl) zirkoniumdichlorid

Phenylphosphandiyl(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl) zirkoniumdichlorid

10 Des weiteren sind die Metallocene, bei denen das Zirkoniumfragment „zirkonium-dichlorid“ die Bedeutungen

Zirkonium-monochloro-mono-(2,4-di-tert.-butyl-phenolat)

Zirkonium-monochloro-mono-(2,6-di-tert.-butyl-phenolat)

Zirkonium-monochloro-mono-(3,5-di-tert.-butyl-phenolat)

15 Zirkonium-monochloro-mono-(2,6-di-sec.-butyl-phenolat)

Zirkonium-monochloro-mono-(2,4-di-methylphenolat)

Zirkonium-monochloro-mono-(2,3-di-methylphenolat)

Zirkonium-monochloro-mono-(2,5-di-methylphenolat)

Zirkonium-monochloro-mono-(2,6-di-methylphenolat)

20 Zirkonium-monochloro-mono-(3,4-di-methylphenolat)

Zirkonium-monochloro-mono-(3,5-di-methylphenolat)

Zirkonium-monochloro-monophenolat

Zirkonium-monochloro-mono-(2-methylphenolat)

Zirkonium-monochloro-mono-(3-methylphenolat)

25 Zirkonium-monochloro-mono-(4-methylphenolat)

Zirkonium-monochloro-mono-(2-ethylphenolat)

Zirkonium-monochloro-mono-(3-ethylphenolat)

Zirkonium-monochloro-mono-(4-ethylphenolat)

30 Zirkonium-monochloro-mono-(2-sec.-butylphenolat)

Zirkonium-monochloro-mono-(2-tert.-butylphenolat)

Zirkonium-monochloro-mono-(3-tert.-butylphenolat)

Zirkonium-monochloro-mono-(4-sec.-butylphenolat)

Zirkonium-monochloro-mono-(4-tert.-butylphenolat)

Zirkonium-monochloro-mono-(2-isopropyl-5-methylphenolat)

Zirkonium-monochloro-mono-(4-isopropyl-3-methylphenolat)

- 5 Zirkonium-monochloro-mono-(5-isopropyl-2-methylphenolat)
 Zirkonium-monochloro-mono-(5-isopropyl-3-methylphenolat)

Zirkonium-monochloro-mono-(2,4-bis-(2-methyl-2-butyl)-phenolat)

Zirkonium-monochloro-mono-(2,6-di-tert.-butyl-4-methyl-phenolat)

Zirkonium-monochloro-mono-(4-nonylphenolat)

- 10 Zirkonium-monochloro-mono-(1-naphtholat)
 Zirkonium-monochloro-mono-(2-naphtholat)

Zirkonium-monochloro-mono-(2-phenylphenolat)

Zirkonium-monochloro-mono-(tert. butoxid)

Zirkonium-monochloro-mono-(N-methylanilid)

- 15 Zirkonium-monochloro-mono-(2-tert.-butylanilid)
 Zirkonium-monochloro-mono-(tert.-butylamid)

Zirkonium-monochloro-mono-(di-iso.-propylamid)

Zirkonium-monochloro-mono-methyl

Zirkonium-monochloro-mono-benzyl

- 20 Zirkonium-monochloro-mono-neopentyl, hat, Beispiele für die erfindungsgemäßen
 Metallocene.

Weiterhin bevorzugt sind die entsprechenden Zirkondimethyl-Verbindungen und die
 entsprechenden Zirkon- η^4 -Butadien-Verbindungen, sowie die entsprechenden
 25 Verbindungen mit 1,2-(1-methyl-ethandiyl)-, 1,2-(1,1-dimethyl-ethandiyl)- und
 1,2(1,2-dimethyl-ethandiyl)-Brücke.

Das Verhältnis von rac-Isomer zu meso-Isomer der Metallocenkomponente der
 Formel (A) liegt im erfindungsgemäßen Katalysatorsystem zwischen 1:10 und 2:1,
 bevorzugt zwischen 1:2 und 3:2.

16

Die Herstellungsverfahren für Metallocene der Formel (A) sind z.B. in Journal of Organometallic Chem. 288 (1985) 63 - 67 und in den dort zitierten Dokumenten eingehend beschrieben.

- 5 Das erfindungsgemäße Katalysatorsystem ist erhältlich durch Umsetzung einer Lewis-Base der Formel (I) und einer Organoboraluminium-Verbindung, die aus Einheiten der Formel (II) aufgebaut ist, mit einem Träger. Anschließend erfolgt die Umsetzung mit einer Lösung oder Suspension aus einem oder mehreren Metallocenverbindungen der Formel (VI) und optional einer oder mehrerer 10 Organometallverbindungen der Formel (V).

Die Aktivierung des Katalysatorsystems kann dadurch wahlweise vor dem Einschleusen in den Reaktor vorgenommen werden oder aber erst im Reaktor durchgeführt werden. Ferner wird ein Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen 15 beschrieben. Die Zugabe einer weiteren chemischen Verbindung, die als Additiv vor der Polymerisation zudosiert wird, kann zusätzlich von Vorteil sein.

Zur Herstellung des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems wird das 20 Trägermaterial in einem organischen Lösemittel suspendiert. Geeignete Lösemittel sind aromatische oder aliphatische Lösemittel, wie beispielsweise Hexan, Heptan, Toluol oder Xylool oder halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Methylenchlorid oder halogenierte aromatische Kohlenwasserstoffe wie o-Dichlorbenzol. Der Träger kann zuvor mit einer Verbindung der Formel (V) vorbehandelt werden. Anschließend wird eine oder mehrere Verbindungen der Formel (I) zu dieser Suspension gegeben, 25 wobei die Reaktionszeit zwischen 1 Minute und 48 Stunden liegen kann, bevorzugt ist eine Reaktionszeit zwischen 10 Minuten und 2 Stunden. Die Reaktionslösung kann isoliert und anschließend resuspendiert werden oder aber auch direkt mit einer cokatalytisch wirkenden Organoboraluminimverbindung, die aus Einheiten gemäß 30 der Formel (II) aufgebaut ist, umgesetzt werden. Die Reaktionszeit liegt dabei zwischen 1 Minute und 48 Stunden, wobei eine Reaktionszeit von zwischen 10 Minuten und 2 Stunden bevorzugt ist. Bevorzugt ist die Menge von 1 bis 4

WO 99/61487

17

Äquivalenten einer Lewis-Base der Formel (I) mit einem Äquivalent einer cokatalytisch wirksamen Verbindung die gemäß der Formel (II) aufgebaut ist. Besonders bevorzugt ist die Menge von einem Äquivalent einer Lewis-Base der Formel (I) mit einem Äquivalent einer cokatalytisch wirksamen Verbindung die gemäß der Formel (II) aufgebaut ist. Das Reaktionsprodukt dieser Umsetzung ist eine metallocenumbildende Verbindung, die kovalent an das Trägermaterial fixiert ist. Es wird nachfolgend als modifiziertes Trägermaterial bezeichnet. Die Reaktionslösung wird anschließend filtriert und mit einem der oben genannten Lösemittel gewaschen. Danach wird das modifizierte Trägermaterial im Hochvakuum getrocknet. Das modifizierte Trägermaterial kann nach dem Trocknen wieder resuspendiert werden und mit einer Verbindung der Formel (V) nachbehandelt werden. Die Verbindung der Formel (V) kann aber auch vor der Filtration und Trocknung des modifizierten Trägermaterials zugegeben werden.

Das Aufbringen einer oder mehrerer Metallocenverbindungen vorzugsweise der Formel (A) und einer oder mehrerer Organometallverbindungen der Formel (V) auf das modifizierte Trägermaterial geht vorzugsweise so vorstatten, daß eine oder mehrere Metallocenverbindungen der Formel (A) in einem oben beschriebenen Lösemittel gelöst bzw. suspendiert wird und anschließend eine oder mehrere Verbindungen der Formel (V), die vorzugsweise ebenfalls gelöst bzw. suspendiert ist, umgesetzt werden. Das stöchiometrische Verhältnis an Metallocenverbindung der Formel (A) und einer Organometallverbindung der (V) beträgt 100 : 1 bis 10⁻⁴ : 1. Vorzugsweise beträgt das Verhältnis 1 : 1 bis 10⁻² : 1. Das modifizierte Trägermaterial kann entweder direkt im Polymerisationsreaktor oder in einem Reaktionskolben in einem oben genannten Lösemittel vorgelegt werden. Anschließend erfolgt die Zugabe der Mischung aus einer Metallocenverbindung der Formel (A) und einer Organometallverbindung der Formel (V). Optional kann aber auch eine oder mehrere Metallocenverbindungen der Formel (A) ohne vorherige Zugabe einer Organometallverbindung der Formel (V) zu dem modifizierten Trägermaterial gegeben werden.

Die Menge an modifizierten Träger zu einer Metallocenverbindung der Formel (A) beträgt vorzugsweise 10g : 1 µmol bis 10⁻²g : 1 µmol. Das stöchiometrische

Verhältnis an Metallocenverbindung der Formel (A) zu der geträgeren cokatalytisch wirkenden Organoboraluminiumverbindung, bestehend aus Einheiten der Formel (II), beträgt 100 : 1 bis 10⁻⁴ : 1, vorzugsweise 1 : 1 bis 10⁻² : 1.

Das geträgte Katalysatorsystem kann direkt zur Polymerisation eingesetzt werden. Es kann aber auch nach Entfernen des Lösemittels resuspendiert zur Polymerisation eingesetzt werden. Der Vorteil dieser Aktivierungsmethode liegt darin, daß es die Option bietet das polymerisationsaktive Katalysatorsystem erst im Reaktor entstehen zu lassen. Dadurch wird verhindert, daß beim Einschleusen des luftempfindlichen Katalysators zum Teil Zersetzung eintritt.

Das erfindungsgemäß dargestellte geträgte Katalysatorsystem kann entweder direkt zur Polymerisation von Propylen eingesetzt oder vor seiner Verwendung in einem Polymerisationsprozeß mit einem oder mehreren olefinischen Monomeren vopolymerisiert werden. Die Ausführung der Vorpolymerisation von geträgerten Katalysatorsystemen ist beispielsweise in WO 94/28034 beschrieben.

Die vorliegende Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung von Polypropylen durch Polymerisation von Propylen in Gegenwart des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems, enthaltend mindestens eine Übergangsmetallkomponente der Formel (A). Unter dem Begriff Polymerisation wird eine Homopolymerisation wie auch eine Copolymerisation verstanden, insbesondere jedoch eine Homopolymerisation von Propylen.

Die Polymerisation wird bei einer Temperatur von - 60 bis 300 °C, bevorzugt 50 bis 200 °C, ganz besonders bevorzugt 50 - 80 °C durchgeführt. Der Druck beträgt 0,5 bis 2000 bar, bevorzugt 5 bis 64 bar.

Die Polymerisation kann in Lösung, in Masse, in Suspension oder in der Gasphase, kontinuierlich oder diskontinuierlich, ein- oder mehrstufig durchgeführt werden.

Das erfindungsgemäß dargestellte Katalysatorsystem kann als einzige Katalysatorkomponente für die Polymerisation von Propylen eingesetzt werden, oder bevorzugt in Kombination mit mindestens einer Alkylverbindung der Elemente aus der I. bis III. Hauptgruppe des Periodensystems, wie z.B. einem Aluminium-, Magnesium- oder Lithiumalkyl oder einem Aluminoxan eingesetzt werden. Die Alkylverbindung wird dem Monomeren oder Suspensionsmittel zugesetzt und dient zur Reinigung des Monomeren von Substanzen, die die Katalysatoraktivität beeinträchtigen können. Die Menge der zugesetzten Alkylverbindung hängt von der Qualität der eingesetzten Monomere ab.

Als Molmassenregler und/oder zur Steigerung der Aktivität wird vorzugsweise Wasserstoff zugegeben.

Außerdem kann als Antistatikum eine Mischung aus einem Metallsalz der Medialansäure, einem Metallsalz der Anthranilsäure und einem Polyamin eingesetzt werden, wie in EP-A-0,636,636 beschrieben.

Kommerziell erhältliche Produkte wie Stadis® 450 der Fa. DuPont, eine Mischung aus Toluol, Isopropanol, Dodecylbenzolsulfonsäure, einem Polyamin, einem Copolymer aus Dec-1-en und SO₂ sowie Dec-1-en oder ASA®-3 der Fa. Shell und ARU5R® 163 der Firma ICI können ebenfalls verwendet werden.

Vorzugsweise wird das Antistatikum als Lösung eingesetzt, im bevorzugten Fall von Stadis® 450 werden bevorzugt 1 bis 50 Gew.-% dieser Lösung, vorzugsweise 5 bis 25 Gew.-%, bezogen auf die Masse des eingesetzten Trägerkatalysators (Träger mit kovalent fixierter metallocenumbildende Verbindung und eine oder mehrere Metallocenverbindungen z.B. der Formel A) eingesetzt. Die benötigten Mengen an Antistatikum können jedoch, je nach Art des eingesetzten Antistatikums, in weiten Bereichen schwanken.

Die eigentliche Polymerisation wird vorzugsweise in flüssigen Monomer (bulk) oder in der Gasphase durchgeführt.

Das Antistatikum kann zu jedem beliebigen Zeitpunkt zur Polymerisation zudosiert werden. Zum Beispiel ist eine bevorzugte Verfahrensweise die, daß das geträgerete Katalysatorsystem in einem organischen Lösemittel, bevorzugt Alkane wie Heptan oder Isododekan, resuspendiert wird. Anschließend wird es unter Röhren in den Polymerisationsautoklav zugegeben. Danach wird das Antistatikum zudosiert. Die Polymerisation wird bei Temperaturen im Bereich von 0 bis 100°C durchgeführt.

Eine weitere bevorzugte Verfahrensweise ist, daß das Antistatikum vor Zugabe des geträgerten Katalysatorsystems in den Polymerisationsautoklav zudosiert wird. Anschließend wird das resuspendierte geträgerete Katalysatorsystem unter Röhren bei Temperaturen im Bereich von 0 bis 100°C zudosiert. Die Polymerisationszeit kann im Bereich von 0,1 bis 24 Stunden. Bevorzugt ist eine Polymerisationszeit im Bereich von 0,1 bis 5 Stunden.

Die mit dem erfindungsgemäßen Katalysatorsystem dargestellten Polypropylene zeigen eine gleichmäßige Kornmorphologie und weisen keine Feinkornanteile auf. Bei der Polymerisation mit dem erfindungsgemäßen Katalysatorsystem treten keine Beläge oder Verbackungen auf.

Mit dem erfindungsgemäßen Katalysatorsystem werden Polypropylene mit außerordentlich hoher Stereo- und Regiospezifität erhalten.

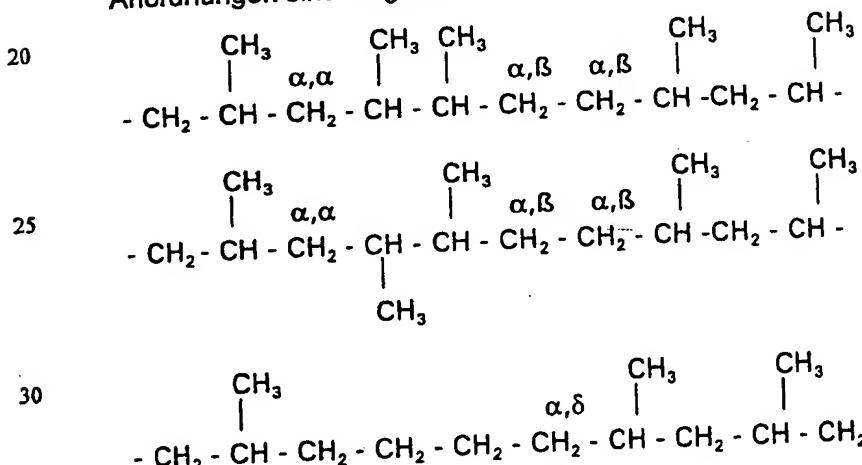
Besonders charakteristisch für die Stereo- und Regiospezifität von Polypropylen ist die Triaden-Taktizität (TT) und der Anteil an 2-1-insertierten Propeneinheiten (RI), die sich aus den ^{13}C -NMR-Spektren ermitteln lassen.

Die ^{13}C -NMR-Spektren werden in einem Gemisch aus Hexachlorbutadien und Tetrachlorethan-d₂ bei erhöhter Temperatur (365 K) gemessen. Alle ^{13}C -NMR-Spektren der gemessenen Polypropylen-Proben werden auf das Resonanzsignal von Tetrachlorethan-d₂ ($\delta = 73.81$ ppm) geeicht.

Zur Bestimmung der Triaden-Taktizität des Polypropylens werden die Methyl-Resonanzsignale im ^{13}C -NMR-Spektrum zwischen 23 und 16 ppm betrachtet; vgl. J. C. Randall, Polymer Sequence Determination: Carbon-13 NMR Method, Academic Press New York 1978; A. Zambelli, P. Locatelli, G. Bajo, F. A. Bovey, Macromolecules 8 (1975), 687-689; H. N. Cheng, J. A. Ewen, Makromol. Chem. 190 (1989), 1931-1943. Drei aufeinander folgende 1-2-insertierte Propeneinheiten, deren Methylgruppen in der "Fischer-Projektion" auf der gleichen Seite angeordnet sind, bezeichnet man als mm - Triade ($\delta = 21.0$ ppm bis 22.0 ppm). Zeigt nur die zweite Methylgruppe der drei aufeinander folgenden Propeneinheiten zur anderen Seite, spricht man von einer rr-Triade ($\delta = 19.5$ ppm bis 20.3 ppm) und zeigt nur die dritte Methylgruppe der drei aufeinander folgenden Propeneinheiten zur anderen Seite, von einer mr-Triade ($\delta = 20.3$ ppm bis 21.0 ppm). Die Triaden-Taktizität berechnet man nach folgender Formel:

$$\text{TT (\%)} = \text{mm} / (\text{mm} + \text{mr} + \text{rr}) \cdot 100$$

Wird eine Propeneinheit invers in die wachsende Polymerkette insertiert, spricht man von einer 2-1-Insertion; vgl. T. Tsutsui, N. Ishimaru, A. Mizuno, A. Toyota, N. Kashiwa, Polymer 30, (1989), 1350-56. Folgende verschiedene strukturelle Anordnungen sind möglich:



Der Anteil an 2-1-insertierten Propeneinheiten (RI) kann nach folgender Formel berechnet werden: $RI (\%) = 0.5 \text{ Ia},\beta (\text{Ia},\alpha + \text{Ia},\beta + \text{Ia},d) \cdot 100$.

wobei

la,a die Summe der Intensitäten der Resonanzsignale bei $\delta = 41.84, 42.92$ und
46.22 ppm,

la,B die Summe der Intensitäten der Resonanzsignale bei $\delta = 30.13, 32.12, 35.11$
und 35.57 ppm

5

sowie

la,d die Intensität des Resonanzsignals bei $\delta = 37.08$ ppm bedeuten.

10

Das isotaktische Polypropylen, das mit dem erfindungsgemäßen Katalysatorsystem
hergestellt worden ist, zeichnet sich durch einen Anteil an 2-1-insertierten
Propeneinheiten $RI < 0.5\%$ bei einer Triaden-Taktizität $TT > 98.0\%$ und einen
Schmelzpunkt $> 153^\circ\text{C}$ aus, wobei M_w/M_n des erfindungsgemäßen Polypropylens
zwischen 2.5 und 3.5 liegt.

15

Die mit dem erfindungsgemäßen Katalysatorsystem herstellbaren Propylen-
Copolymere zeichnen sich durch eine gegenüber dem Stand der Technik deutlich
höhere Molmasse aus. Gleichzeitig sind solche Copolymeren durch Einsatz des
erfindungsgemäßen Katalysatorsystems mit hoher Produktivität bei technisch
relevanten Prozessparametern ohne Belagsbildung herstellbar.

20

Das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polypropylen ist
insbesondere zur Herstellung reißfester, harter und steifer Formkörper wie Fasern,
Filamente, Spritzgußteile, Folien, Platten oder Großhohlkörpern (z.B. Rohre)
geeignet.

25

Die nachfolgenden Beispiel dienen zur näheren Erläuterung der Erfindung haben
jedoch keinen limitierenden Charakter.

30

Allgemeine Angaben: Herstellung und Handhabung der Verbindungen erfolgten
unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter Argonschutz (Schlenk-Technik).
Alle benötigten Lösemittel wurden vor Gebrauch durch mehrstündigiges Sieden über
geeignete Trockenmittel und anschließend Destillation unter Argon absolutiert.
Beispiel 1: Synthese von Bis(pentafluorphenylboroxy)methylalan

5ml Trimethylaluminium (2M in Toluol, 10 mmol) werden in 45 ml Toluol vorgelegt. Bei -40°C werden zu dieser Lösung 6.92g Pentafluorboronsäure (20mmol) in 50ml Toluol über 15 Minuten zugetropft. Es wird 1 Stunde bei -40°C gerührt und anschließend eine weitere Stunde bei Raumtemperatur. Die trübe Lösung wird über eine G4-Fritte filtriert. Es resultiert eine klare, farblose Lösung (0.1M bezogen auf Al) von Bis(phenylboroxy)methylalan in Toluol.

Beispiel 2: Trägerung von Bis(pentafluorphenylboroxy)methylalan

2g SiO₂ (PQ MS3030, vorbehandelt bei 140°C, 10mbar, 10 Std.) werden in 30 ml Toluol suspendiert und bei Raumtemperatur 0,5 ml N,N-Dimethylanilin zugegeben. Es wird auf 0°C gekühlt und über einen Tropfrichter 40ml der im Beispiel 1 hergestellten Lösung zugetropft. Man lässt auf Raumtemperatur erwärmen und röhrt 3 Stunden nach. Die Suspension wird anschließend filtriert und mit Pentan gewaschen. Danach wird der Rückstand im Ölpumpenvakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Es resultieren 4,01g eines helllila gefärbten Trägermaterials.

Beispiel 3: Herstellung des Katalysatorsystems 1

Zu 3.9 mg Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-tert.butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid (rac/meso-Verhältnis 1:1, 5 µmol) in 3 ml Toluol werden 0,013 ml Trimethylaluminium (2M in Toluol, 25 µmol) gegeben und 6 Stunden gerührt. Anschließend werden bei Raumtemperatur 0,24 g des im Beispiel 2 hergestellten Trägers zugegeben. Die Katalysatorlösung wird 1 Stunde gerührt und danach das Lösemittel im Ölpumpenvakuum abgezogen. Es resultiert ein rosa farbendes, freifließendes Pulver.

Beispiel 4: Polymerisation mit dem Katalysatorsystem 1

Ein trockener 2l-Reaktor wird zunächst mit Stickstoff und anschließend mit Propylen gespült und mit 1,5 l flüssigem Propylen gefüllt. Dazu werden 3 ml TIBA (20% ig in Varsol) zugegeben und 15 Minuten gerührt. Anschließend wird das im Beispiel 3 hergestellte Katalysatorsystem 1 in 20 ml Heptan resuspendiert eingespritzt und mit

15 ml Heptan nachgespült. Das Reaktionsgemisch wird auf die Polymerisationstemperatur von 60°C aufgeheizt und eine Stunde polymerisiert. Gestoppt wird die Polymerisation durch Abgasen des restliche Propylens. Das Polymer wird im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Es resultieren 630g
5 Polypropylen-Pulver. Der Reaktor zeigte keine Beläge an der Innenwand oder Rührer. Die Katalysatoraktivität beträgt 161 kg PP/g Metallocen x h.

Beispiel 5: Herstellung des Katalysatorsystems 2

Zu 3.9 mg Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-tert.butyl-phenyl)-
10 indenyl)zirkoniumdichlorid (rac/meso 1:1; 5 µmol) in 3 ml Toluol werden 0,013 ml Trimethylaluminium (2M in Toluol, 25 µmol) gegeben und 4 Stunden gerührt. Anschließend werden bei Raumtemperatur 0,24 g des im Beispiel 2 hergestellten Trägers zugegeben. Die Katalysatorlösung wird 1 Stunde gerührt und danach das Lösemittel im Ölpumpenvakuum abgezogen. Es resultiert ein rosa farbendes,
15 freifließendes Pulver.

Beispiel 6: Polymerisation mit dem Katalysatorsystem 2

Ein trockener 2l-Reaktor wird zunächst mit Stickstoff und anschließend mit Propylen gespült und mit 1,5 l flüssigem Propylen befüllt. Dazu werden 3 ml TIBA (20% ig in
20 Varsol) zugegeben und 15 Minuten gerührt. Anschließend wird das im Beispiel 5 hergestellte Katalysatorsystem 2 in 20 ml Heptan resuspendiert eingespritzt und mit 15 ml Heptan nachgespült. Das Reaktionsgemisch wird auf die Polymerisationstemperatur von 60°C aufgeheizt und eine Stunde polymerisiert. Gestoppt wird die Polymerisation durch Abgasen des restliche Propylens. Das
25 Polymer wird im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Es resultieren 595 g Polypropylen-Pulver. Der Reaktor zeigte keine Beläge an der Innenwand oder Rührer. Die Katalysatoraktivität beträgt 153 kg PP/g Metallocen x h.

Beispiel 7: Herstellung des Katalysatorsystems 3

Zu 3,1 mg Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)-zirkoniumdichlorid (100% rac; 5 µmol) in 3 ml Toluol werden 0,02 ml Trimethylaluminium (2M in Toluol, 40 µmol) gegeben und 1 Stunde gerührt. Anschließend werden bei Raumtemperatur 0,48 g des im Beispiel 2 hergestellten Trägers zugegeben. Die Katalysatorlösung wird 1 Stunde gerührt und danach das Lösemittel im Ölpumpenvakuum abgezogen. Es resultiert ein rosa farbendes, freifließendes Pulver.

Beispiel 8: Vergleichspolymerisation mit dem Katalysatorsystem 3

Ein trockener 2l-Reaktor wird zunächst mit Stickstoff und anschließend mit Propylen gespült und mit 1,5 l flüssigem Propylen befüllt. Dazu werden 3 ml TIBA (20% ig in Varsol) zugegeben und 15 Minuten gerührt. Anschließend wird das im Beispiel 7 hergestellte Katalysatorsystem 3 in 20 ml Heptan resuspendiert eingespritzt und mit 15 ml Heptan nachgespült. Das Reaktionsgemisch wird auf die Polymerisationstemperatur von 60°C aufgeheizt und eine Stunde polymerisiert. Gestoppt wird die Polymerisation durch Abgasen des restlichen Propyleins. Das Polymer wird im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Es resultieren 320 g Polypropylen-Pulver. Der Reaktor zeigte keine Beläge an der Innenwand oder Rührer. Die Katalysatoraktivität beträgt 103 kg PP/g Metallocen x h.

Beispiel 9:**Polymerisation mit dem Katalysatorsystem 2 in Gegenwart von Wasserstoff**

Ein trockener 2l-Reaktor wird zunächst mit Stickstoff und anschließend mit Propylen gespült. Anschließend werden 0,3 bar Wasserstoff auf den Reaktor gegeben. Der Reaktor wird dann mit 1,5 l flüssigem Propylen befüllt. Dazu werden 3 ml TIBA (20% ig in Varsol) zugegeben und 15 Minuten gerührt. Anschließend wird die Hälfte des nach Beispiel 5 hergestellten Katalysatorsystem 2 [= 1,95 mg Dimethylsilandiyl-bis-(2-ethyl-4-(4'-tert. Butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumchlorid (rac/meso 1:1; 2,5 µmol) in 20 ml Heptan resuspendiert eingespritzt und mit 15 ml Heptan nachgespült. Das Reaktionsgemisch wird auf die Polymerisationstemperatur von 60°C aufgeheizt und eine Stunde polymerisiert. Gestoppt wird die Polymerisation durch Abgasen des

restliche Propylens. Das Polymer wird im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Es resultieren 620 g Polypropylen-Pulver. Der Reaktor zeigte keine Beläge an der Innenwand oder Rührer. Die Katalysatoraktivität beträgt 318 kg PP/g Metallocen x h.

- 5 Die Polymerisationsergebnisse aus den Beispielen sind in Tabelle I zusammengestellt.

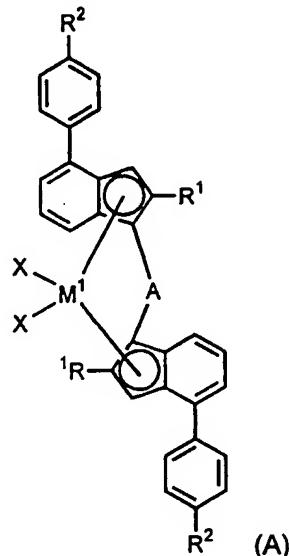
Tabelle I:

Beispiel	rac/meso	Gehalt rac-Form	Ausbeute [kg PP]	Aktivität [kg PP/g Met/h]	Smp. [°C]
4	1 : 1	50%	0.630	161	157
6	1 : 1	50%	0.595	153	154
8	rac	100%	0.640	103	150
9	1 : 1	50%	0,620	318	157

Patentansprüche

1. Katalysatorsystem enthaltend

a) mindestens ein substituiertes Metallocen der Formel A

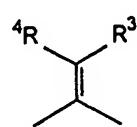
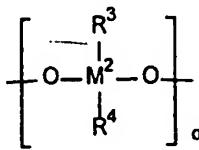
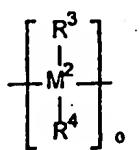


5

worin

R¹ und R² gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder eine C₁-C₂₀-Kohlenwasserstoffgruppe, mit der Einschränkung, daß R¹ nicht Methyl ist,wenn R² gleich Wasserstoff ist,10 M¹ ein Übergangsmetall der Gruppe 4, 5 oder 6 des Periodensystems der Elemente ist,

A eine Verbrückung der Formel

oder =BR³, AIR³, -S-, -SO-, -SO₂-, =NR³, =PR³, =P(O)R³, o-Phenylen, 2,2'-

15 Biphenylen ist,

worin

M² Kohlenstoff, Silizium, Germanium, Zinn, Stickstoff oder Phosphor ist,

o gleich 1, 2, 3 oder 4 ist,

R^3 und R^4 unabhängig voneinander gleich oder verschieden ein Wasserstoffatom, Halogen, eine C₁-C₂₀-kohlenstoffhaltige Gruppe bedeuten und R^3 und R^4 gemeinsam ein mono- oder polycyclisches Ringsystem bilden können, und

- 5 X gleich oder verschieden für ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine Hydroxylgruppe, eine C₁-C₁₀-Alkylgruppe, eine C₆-C₁₅-Arylgruppe, eine C₁-C₁₀-Alkoxygruppe, eine C₆-C₁₅-Aryloxygruppe, eine Benzylgruppe, eine NR⁵₂-Gruppe, wobei R⁵ gleich oder verschieden eine C₁-C₁₀-Alkylgruppe, eine C₆-C₁₅-Arylgruppe, eine (CH₃)₃Si-Gruppe steht,
 10 wobei das Verhältnis von rac-Isomer zu meso-Isomer des Metallocens der Formel (I) im erfindungsgemäßen Katalysatorsystem zwischen 1:10 und 2:1 liegt,

- b) mindestens eine Lewis-Base der Formel I,



- 15 worin
 R⁶, R⁷ und R⁸ gleich oder verschieden sind und für ein Wasserstoffatom, eine C₁-C₂₀-Alkyl-, C₁-C₂₀-Halogenalkyl-, C₆-C₄₀-Aryl-, C₆-C₄₀-Halogenaryl-, C₇-C₄₀-Alkylaryl- oder C₇-C₄₀-Arylalkyl-Gruppe stehen, wobei gegebenenfalls zwei Reste
 20 verbunden sein können und
 M³ für ein ein Element der V. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente steht,

- c) einen Träger,
 d) mindestens eine Organoboraluminium-Verbindung, die aus Einheiten der Formel

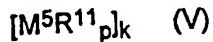


worin

R⁹ und R¹⁰ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C₁-C₄₀-kohlenstoffhaltige Gruppe oder R⁹ eine -OSiR₃-Gruppe sein kann, worin R gleich oder verschieden sind und die gleiche Bedeutung wie R⁹ haben,

M⁴ gleich oder verschieden ist und für ein Element der 3. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente steht und
 i und j jeweils eine ganze Zahl 0, 1 oder 2 steht,
 aufgebaut ist und die kovalent an den Träger gebunden ist,
 sowie gegebenenfalls

5 e) eine Organometallverbindung der Formel V



worin

M⁵ ein Element der I., II. und III. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente ist,

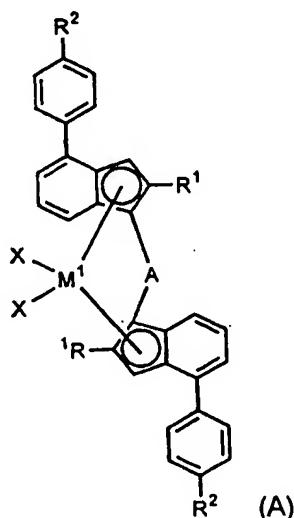
10 R¹¹ gleich oder verschieden ist und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom oder eine C₁-C₄₀-kohlenstoffhaltige Gruppe bedeutet,

p eine ganze Zahl von 1 bis 3 und

k ist eine ganze Zahl von 1 bis 4 ist.

15

2. Katalysatorsystem nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung der Formel (A)



worin

20 R¹ und R² gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, eine C₁-C₂₀-Alkylgruppe, eine C₆-C₁₄-Arylgruppe, eine C₂-C₂₀-Alkenylgruppe, mit

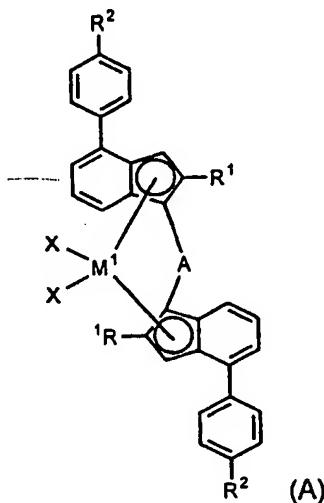
der Einschränkung, daß R¹ nicht Methyl ist, wenn R² gleich Wasserstoff ist,

M¹ ein Übergangsmetall wie Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob, Tantal, Chrom, Molybdän oder Wolfram, ist,

5 A für Dimethylsilandiyl, Dimethylgermandiyl, Ethylen, Methylethylen, 1,1-Dimethylethylen, 1,2-Dimethylethylen, Tetramethylethylen, Isopropyliden, Phenylmethylmethyliden oder Diphenylmethyliden, steht,

10 X gleich oder verschieden für ein Wasserstoffatom, Fluor, Chlor, Brom oder Iod, eine Hydroxylgruppe, Methyl, Ethyl, Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec-Butyl, tert.-Butyl, Hexyl, Cyclohexyl, Phenyl, Naphthyl, Methoxy, Ethoxy, tert.-Butoxy, eine NR⁵₂-Gruppe, wobei R⁵ gleich oder verschieden Methyl und/oder Ethyl, ein Chloratom, ein Fluoratom, steht,
15 wobei das Verhältnis von rac-Isomer zu meso-Isomer des Metallocens der Formel (A) im erfindungsgemäßen Katalysatorsystem zwischen 1:2 und 3:2 liegt.

3. Katalysatorsystem nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die
20 Verbindung der Formel (A)



worin

R¹ und R² gleich oder verschieden sind und Wasserstoff Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, sec-Butyl, iso-Butyl, tert.-Butyl, Pentyl und Hexyl bedeuten, mit der Einschränkung, daß R¹ nicht Methyl ist, wenn R² gleich Wasserstoff ist,

- 5 M¹ für Zirkonium, steht,
A für Dimethylsilandiyl, Dimethylgermandiyl oder Ethylen, steht,
X gleich oder verschieden für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, eine
10 Hydroxylgruppe, Methyl, Ethyl, Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl,
sec-Butyl, tert.-Butyl, Hexyl, Cyclohexyl, Phenyl, Naphthyl, Methoxy,
Ethoxy oder tert.-Butoxy, steht,
wobei das Verhältnis von rac-Isomer zu meso-Isomer des Metallocens
der Formel (A) im erfindungsgemäßen Katalysatorsystem zwischen 1:2
und 3:2 liegt.

15 4. Katalysatorsystem nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch
gekennzeichnet, daß R⁸ und R¹⁰ in Formel (II) C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Halogenalkyl,
C₁-C₁₀-Alkoxy, C₆-C₂₀-Aryl, C₆-C₂₀-Halogenaryl, C₆-C₂₀-Aryloxy, C₇-C₄₀-Arylalkyl,
C₇-C₄₀-Halogenarylalkyl, C₇-C₄₀-Alkylaryl oder C₇-C₄₀-Halogenalkylaryl sind.

20 5. Katalysatorsystem nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch
gekennzeichnet, daß R¹¹ in Formel (V) C₁-C₂₀-Alkyl-, C₆-C₄₀-Aryl-, C₇-C₄₀-Aryl-
alkyl oder C₇-C₄₀-Alkylaryl ist.

25 6. Katalysatorsystem nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch
gekennzeichnet, daß als Träger ein organischer oder anorganischer, inerter
Feststoff eingesetzt wird.

30 7. Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen durch Polymerisation von
Propylen in Gegenwart eines Katalysatorsystems nach einem der Ansprüche 1 bis
6.

32

8. Verfahren gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation von Propylen zusätzlich in Gegenwart von Wasserstoff erfolgt.

9. Verwendung eines Katalysatorsystems gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6
zur Herstellung von Polypropylen.

5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP 99/03416

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC6: C08F 4/52, C08F 4/646, C08F 110/06
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC6: C08F, C07F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0576970 A1 (HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT), page 4, line 3 - line 5; page 11, line 10 - line 12; claims --	1-9
Y	EP 0601830 A2 (MITSUBISHI PETROCHEMICAL COMPANY LIMITED), 15 June 1994 (15.06.94) page 2, line 1 - line 47; abstract; claims --	1-9
A	WO 9604290 A1 (THE DOW CHEMICAL COMPANY), 15 February 1996 (15.02.96) page 3, line5 - line 6; abstract, claims --	1-9

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
05 October 1999 (05.10.99)

Date of mailing of the international search report
02 November 1999 (02.11.99)

Name and mailing address of the ISA/
European Patent Office
Facsimile No.

Authorized officer
Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP 99/03416

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 9600243 A1 (EXXON CHEMICAL PATENTS INC.), 04 January 1996 (04.01.96) --	1-9
P,X	WO 9940129 A1 (TARGOR GMBH), 12 August 1999 (12.08.99) --	1-9
P,X	DE 19733017 A1 (HOECHST AG), 04 February 1999 (04.02.99); page 6, line 22 - page 8, line 36; page 11, line 50 - line 56; page 12, line 41 - line 49 -----	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

30/08/99

International application No.	
PCT/EP 99/03416	

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0576970 A1	05/01/94	AT 162194 T AU 661587 B AU 4149193 A CA 2099214 A DE 59307969 D EP 0790076 A ES 2112355 T FI 932961 A JP 6100579 A US 5770753 A US 5786432 A US 5840644 A ZA 9304577 A	15/01/98 27/07/95 06/01/94 28/12/93 00/00/00 20/08/97 01/04/98 28/12/93 12/04/94 23/06/98 28/07/98 24/11/98 01/02/94
EP 0601830 A2	15/06/94	JP 6172438 A US 5449650 A US 5648440 A JP 6172439 A	21/06/94 12/09/95 15/07/97 21/06/94
WO 9604290 A1	15/02/96	AU 693578 B AU 3009095 A BR 9508889 A CA 2195789 A CN 1156997 A CZ 9700316 A EP 0775148 A,B EP 0915098 A FI 970429 A HU 77589 A IL 114790 D JP 10503517 T NO 970441 A NZ 290066 A PL 318434 A US 5527929 A US 5616664 A	02/07/98 04/03/96 30/09/97 15/02/96 13/08/97 14/05/97 28/05/97 12/05/99 31/01/97 29/06/98 00/00/00 31/03/98 26/03/97 26/02/98 09/06/97 18/06/96 01/04/97
WO 9600243 A1	04/01/96	AU 685649 B AU 2870295 A BR 9508119 A CA 2193882 A EP 0766700 A JP 10505366 T PL 317875 A	22/01/98 19/01/96 12/08/97 04/01/96 09/04/97 26/05/98 28/04/97
WO 9940129 A1	12/08/99	DE 19804970 A	12/08/99
DE 19733017 A1	04/02/99	WO 9906414 A	11/02/99

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 99/03416

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPC6: C08F 4/52, C08F 4/646, C08F 110/06

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPC6: C08F, C07F

Recherte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 0576970 A1 (HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT), 5 Januar 1994 (05.01.94), Seite 4, Zeile 3 - Zeile 5; Seite 11, Zeile 10 - Zeile 12, Ansprüche --	1-9
Y	EP 0601830 A2 (MITSUBISHI PETROCHEMICAL COMPANY LIMITED), 15 Juni 1994 (15.06.94), Seite 2, Zeile 1 - Zeile 47, Zusammenfassung, Ansprüche --	1-9
A	WO 9604290 A1 (THE DOW CHEMICAL COMPANY), 15 Februar 1996 (15.02.96), Seite 3, Zeile 5 - Zeile 6, Zusammenfassung, Ansprüche --	1-9

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen.

Siehe Anhang Patentsammlung.

- Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:
- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchebericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie eugeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentsammlung ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

02.11.1999

5 Oktober 1999

Bevollmächtigter Bediensteter

HELENA DANIELSSON/E1s

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/03416

C (Fortsetzung). ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 9600243 A1 (EXXON CHEMICAL PATENTS INC.), 4 Januar 1996 (04.01.96) --	1-9
P,X	WO 9940129 A1 (TARGOR GMBH), 12 August 1999 (12.08.99) --	1-9
P,X	DE 19733017 A1 (HOECHST AG), 4 Februar 1999 (04.02.99), Seite 6, Zeile 22 - Seite 8, Zeile 36; Seite 11, Zeile 50 - Zeile 56; Seite 12, Zeile 41 - Zeile 49 -- -----	1-9

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT
Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen PCT/EP 99/03416

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0576970 A1	05/01/94	AT 162194 T AU 661587 B AU 4149193 A CA 2099214 A DE 59307969 D EP 0790076 A ES 2112355 T FI 932961 A JP 6100579 A US 5770753 A US 5786432 A US 5840644 A ZA 9304577 A	15/01/98 27/07/95 06/01/94 28/12/93 00/00/00 20/08/97 01/04/98 28/12/93 12/04/94 23/06/98 28/07/98 24/11/98 01/02/94
EP 0601830 A2	15/06/94	JP 6172438 A US 5449650 A US 5648440 A JP 6172439 A	21/06/94 12/09/95 15/07/97 21/06/94
WO 9604290 A1	15/02/96	AU 693578 B AU 3009095 A BR 9508889 A CA 2195789 A CN 1156997 A CZ 9700316 A EP 0775148 A,B EP 0915098 A FI 970429 A HU 77589 A IL 114790 D JP 10503517 T NO 970441 A NZ 290066 A PL 318434 A US 5527929 A US 5616664 A	02/07/98 04/03/96 30/09/97 15/02/96 13/08/97 14/05/97 28/05/97 12/05/99 31/01/97 29/06/98 00/00/00 31/03/98 26/03/97 26/02/98 09/06/97 18/06/96 01/04/97
WO 9600243 A1	04/01/96	AU 685649 B AU 2870295 A BR 9508119 A CA 2193882 A EP 0766700 A JP 10505366 T PL 317875 A	22/01/98 19/01/96 12/08/97 04/01/96 09/04/97 26/05/98 28/04/97
WO 9940129 A1	12/08/99	DE 19804970 A	12/08/99
DE 19733017 A1	04/02/99	WO 9906414 A	11/02/99

WO9961487 A1

**CATALYST SYSTEM AND THE USE OF SAID CATALYST SYSTEM FOR POLYMERISING
PROPYLENE
TARGOR GMBH**

Inventor(s): BOHNEN, Hans ; GÖRES, Markus ; FRITZE, Cornelia

Application No. EP9903416 EP, Filed 19990518, A1 Published 19991202

Abstract: The invention relates to catalyst systems and to their use for polymerising propylene. The inventive catalyst system contains at least one metallocene in the form of a rac-meso-isomer mixture, at least one organoboroaluminium compound, at least one inert support, at least one Lewis base and optionally, at least one other organometallic compound.

Int'l Class: C08F00452; C08F004646 C08F11006

Priority: DE 198 23 172.5 19980523 DE 198 23 171.7 19980523

Designated States: BR CN JP KR US AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE

Patents Cited:

EP0576970 (Y) [0]

EP0601830 (Y) [0]

WO9604290 (A) [0]

WO9600243 (A) [0]

WO9940129 (XP) [0]

DE19733017 (XP) [0]

Patents Citing This One (1):

WO2004007569A1 20040122 BASELL POLYOLEFINE GMBH
PREPARATION OF CATALYST SYSTEMS